植 物 分 类 学 报 22 (1): 53—56 (1984)
Acta Phytotaxonomica Sinica

关于露蕊乌头系统位置的植化资料

肖培根 陈迪华 宋维良
(中国医学科学院药物研究所，北京)

摘要 从露蕊乌头全草中分离及鉴定出 4 种二萜生物碱: talatizamine, 14-acetyltalatizamine, condelphine 及 isotalatizamine。根据现有的植化资料，其系统位置似更接近于林地乌头及塔拉斯乌头。

关键词 露蕊乌头;二萜生物硷、系统位置

一、前 言

露蕊乌头 (*Aconitum gymnandrum* Maxim.) 是乌头属中形态比较特殊的种。它具有一年生的习性;叶掌状全裂,一回裂片细裂;萼片有长爪,上萼片船形; 花瓣的瓣片顶部有分泌组织,无距,唇大,扇形,边缘有小齿; 心皮 6—13 枚; 种子密生横翅。最初, Stapf 根据它建立了露蕊乌头组 Sect. Gymnaconitum Stapf(in Ann. Bot. Gard. Calc. **10**:178.1905.), 此后, Rapaics 提升为亚属 Subgen. *Gymnaconitum* (Stapf) Rapaics (in Növ. Közl. **6**:139. 1907.), 并为多数学者采纳[1,11], 认为在系统位置方面它是乌头属中进化程度最高的种类。

从化学分类的观点出发,植化资料往往可以给系统安排提供有价值的佐证。然而,关于露蕊乌头的植化研究却是一个空白。为此,我们进行了本项研究。

二、实 验 结 果

露蕊乌头全草 (1981 年 8 月采于拉萨附近) 319 g 的乙醇提取物, 以 2% HCl 转溶后过滤;滤液 (pH 1—2) 用乙醚提取;所余水层用浓氨水调至 pH 8, 再用氯仿提取。得到的氯仿提取物 (5.62 g) 经中性氧化铝柱层析(氯仿洗脱)及制备薄层层析, 分得 4 个生物碱成分: talatizamine (I)[5], 14-acetyltalatizamine (II)[4], condelphine (III)[4] 和 isotalatizidine[4]。

I (310mg), $C_{24}H_{39}NO_5$ (高分辨质谱,下同),熔点 137—140℃ (文献[5] 138—139℃)。质谱 m/e (%), 421 (M^+, 5), 406 (M^+—CH_3, 15), 390(M^+—OCH_3, 100); 红外光谱 (KBr)cm^{-1}, 3420 (OH), 1096 (C—O)。I 与已知样品 talatizamine[5] 对比(混熔点、红外光谱、质谱), 鉴定为相同化合物。

II(60mg), $C_{26}H_{41}NO_6$, 无定形粉状物,质谱 m/e(%), 463 (M^+, 3), 448 (M^+—CH_3, 2), 432 (M^+—OCH_3, 100); 红外光谱 (KBr) cm^{-1}, 3580 (OH), 1740, 1230 ($OCOCH_3$), 1090(C—O)。II和 I 的单乙酰衍生物(醋酐/吡啶)显示为相同化合物(Rf 值、红外光谱、质谱),证明 II 为 14-acetyltalatizamine (II)[4]。

III (60 mg), 根据以下数据鉴定为 condelphine: $C_{25}H_{39}NO_6$, 熔点 156—158℃ (文献[4]

本文承王文采先生提供宝贵意见,朱敏同志代做薄层层析实验,在此谨致谢意。

158—159℃)；质谱 m/e (%)，449(M^+, 7)，432 (M^+—OH, 100)； 红外光谱 (KBr) cm^{-1}，3462，3150 (OH)，1735，1235 ($OCOCH_3$)。III 的乙酰化(醋酐/吡啶)生成 monoacetylcondelphine (V)，熔点 114—116℃ (已烷)，[文献[8] 114.5—117℃] 质谱 m/e(%)，491(M^+, 2)，432 (M^+—$OCOCH_3$, 100)。III 的高氯酸盐，熔点 210—212℃ (分解) (文献[10] 209—210℃)。

IV (130 mg)，$C_{23}H_{37}NO_5$，未能结晶，质谱 m/e (%) 407 (M^+, 7)，390 (M^+—OH, 100)；红外光谱 (KBr) cm^{-1},3420 (宽,缔合 OH)，1102(C—O)。IV 的二乙酰衍生物 (醋酐/吡啶) diacetylisotalatizidine，显示的 Rf 值及红外光谱与上面制备的 monoacetylcondelphine (V) 完全一致,指明 IV 为 isotalatizidine (IV)[9]。

I II

III V IV

图 1 露蕊乌头中 4 种生物碱的化学结构及转化关系

Fig. 1 The Chemical structure of the four Alkaloids in *A. gymnandrum* and their relationship

三、讨 论

现将从露蕊乌头中已分离得到的 4 种 C_{19}-二萜生物碱及文献中含有这 4 种碱的乌头属植物如表 1。由于双酯类碱可能是 C_{19}-二萜生物碱生物合成过程中的后期二次代谢产物，在一定程度上也是反映植物进化程度的植化指标，一并综合在表内。

从现有的化学资料来分析，露蕊乌头中的碱成分为含有中等数目氧化基的 C_{19}-二萜生物碱，以醇胺及单乙酰酯的形式存在；从植物化学分类的观点衡量，它的演化水平尚不及乌头亚属乌头组中的乌头系(包括乌头 *A. carmichaeli* 及日本乌头 *A. japonicum*) 和短柄乌头系的一些植物为高，因为后两个系的植物主要含双酯类二萜生物碱[3]。从表 1 可以看出，露蕊乌头在化学成分上，与林地乌头 *A. nemorum* M. Pop. 及塔拉斯乌头 *A. talassicum* M. Pop. 较为接近。但是，从化学观点来看，露蕊乌头似乎并不是乌头属中进化水平最高的类群。

表1　含有 I、II、III、IV 乌头碱型双酯类的乌头属植物

Table 1　Plants of *Aconitum* containing I, II, III, IV and aconitine-type diesters

植　物 plant	生物碱 Alkaloid					文献 Reference
	I	II	III	IV	乌头碱型双酯类 Diester-diterpene alkaloids	
露蕊乌头 *Aconitum gymnandrum*	++	+	+	++	−	
拟黄花乌头 *A. anthoroideum*			++		−	[12]
林地乌头 *A. nemorum* (*A. tranzchelii*)	++	+		+	−	[6,8,12]
塔拉斯乌头 *A. talassicum*	++			+	−	[13, 14]
乌头 *A. carmichaeli*	+	+		+	++	[7]
日本乌头 *A. japonicum*	+			+	++	[4]

++　表示含量较高 Major component　　+表示存在 Minor component　　−表示未检出 Not detected

参　考　文　献

[1] 王文采，1979：毛茛科，中国植物志，**27**：324。

[2] 王锋鹏，1981：乌头属和翠雀属植物中生物碱化学研究概况，药学学报，**16** (12)：943—959。

[3] 肖培根等，1983：中国乌头属植物的根部形态与亲缘、成分和毒性间的相关性，药物分析杂志，**3**(5)：276。

[4] 坂井进一郎等，1979：高尾(東京都)产 Aconitum japonicum 的生物碱，藥学雜誌(日)，**99**：647。

[5] 陈迪华等，1982：大渡乌头根生物碱，中草药，**13**：8。

[6] Abubakirov, N. K. et al., 1959: Investigation of Aconitum nemorum Alkaloids, *J. Gen. Chem. USSR*, **29**: 2418.

[7] Konno, C. et al., 1982: Structure of Senbusine A, B and C, Diterpenic Alkaloids of Aconitum carmichaeli root from China, *J. Natural Products*, **45**: 128.

[8] Pakhomova, M. G., in Vvedensky, A. I. (ed.), 1972: Opredelitel' Rastenii Srednei Azil, kriticheskii Konspekt Flory, Izdatel' stvo "Fan", Tashkent, **3**: 181—188.

[9] Pelletier, S. W. et al., 1967: The Structures of Condelphine, Isotalatizidine, and Talatizidine, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**: 4146.

[10] Rabinovich, M. S. et al., 1942: Alkaloids of Species of Delphinium. II. Condelphine from Delphinium confusum var. Pop., *J. Gen. Chem.* (U. S. S. R.) **12**: 329. (cf. C. A. **37**: 30985, 1943)

[11] Tamura, M., 1966: Morphology, Ecology and Phylogeny of the Ranunculaceae VI., *Sci. Rep. Osaka University*, **15**: 31.

[12] Tel'nov, V. A. et al., 1971: Alkaloids of Aconitum tranzschelii and A. anthoroideum, *Chemistry of Natural Compounds* (USSR), (3): 366.

[13] Yunosov, S. Yu. et al., 1954: Investigation of Alkaloids from Aconitum talassicum, *Dokl. Akad. Nauk. Uzbekskoi SSR*, (2): 21.

[14] ————, 1954: The Alkaloids of Aconitum talassicum M. Pop., *J. Gen. Chem. USSR*, **24**: 2207.

PHYTOCHEMICAL EVIDENCE RELATED TO THE PHYLOGENY OF ACONITUM GYMNANDRUM MAXIM.

XIAO PEI-GEN CHEN DI-HUA SONG WEI-LIANG
(*Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences, Beijing*)

Abstract From the whole plant of *Aconitum gymnandrum* Maxim., four diterpene alkaloids have been isolated and identified: talatizamine, 14-acetyltalatizamine, condelphine and isotalatizidine. Thus the species nvestigated, belonging to the monotypic subgenus *Gymnaconitum* (Stapf) Rapaics, secms to be phytochemically closely related to *A. nemorum* M. Pop. and *A. talassicum* M. Pop. From the phytochemical point of view however, *A. gymnandrum* does not seem to be the most advanced species within the genus *Aconitum*.

Key words Aconitum gymnandrum; Diterpene alkaloids; Phylogeny